Zur chemischen Charakteristik des Heidelbeersaftes und seiner Gärungsproducte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

K. B. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Walter Nacken

aus

Wickrath (Rheinland).

Sonder-Abdruck aus „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.“ Verlag von Dr. Ed. Wolff.

München 1895.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Zur chemischen Charakteristik des Heidelbeersaftes und seiner Gärungsproducte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

K. B. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Walter Nacken

aus

Wickrath (Rheinland).

Sonder-Abdruck aus „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.“ Verlag von Dr. Ed. Wolff.

München 1895.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Die gewerbmässige Herstellung von Wein, Liqueur etc. aus den Früchten der Heidelbeere, (Vaccinium Myrtillus), datirt erst seit Beginn der achtziger Jahre.

Dieselbe hat besonders in neuerer Zeit einen grossen Aufschwung erfahren, seitdem der Wein in die Reihe der Sanitätsweine Aufnahme gefunden hat, und derselbe, laut Gutachten des kgl bayer. Obermedicinal-Ausschusses, in seinen wesentlichen Bestandteilen und bezüglich seiner physiologischen Wirkung mit guten Traubenweinen concurriren kann.

Die vorhandene chemische Litteratur über die Frucht der Heidelbeere oder die aus derselben erhaltenen Erzeugnisse ist nicht sehr reichhaltig.

Die meisten Beiträge geben uns eine mehr oder weniger ausführliche procentische Zusammensetzung der wichtigsten Bestandteile der Frucht oder des Weines.

Andere Arbeiten befassen sich mit der vermuteten Identität des Heidelbeer- und Rotweinfarbstoffes, oder verfolgen den Zweck, ein Reagens oder einen Weg zu finden, eine bei der Weinbereitung vorkommende Mischung solcher Säfte zu erkennen. Die hierauf bezüglichen analytischen Verfahren stützen sich meistens auf bestimmte Farbenveränderungen, welche Heidelbeersaft, resp. -Farbstoff im Vergleich zu Rotweinfarbstoff bei Zusatz verschiedener Reagentien zeigt.

Gautiér[1]) und Uffelmann[2]) glauben in der Farbe des Niederschlags mit basisch essigsaurem Blei ein Merkmal gefunden zu haben.

Nakahama[3]) empfiehlt als sicheres Erkennungszeichen für Heidelbeerfarbstoff in Rotwein den schon von Herz[4]) in Vorschlag gebrachten Zusatz einer concentrirten Brechweinsteinlösung, die mit Heidelbeerfarbstoff blauvioletten Ton annimmt.

Ein bis jetzt meist angewandtes Verfahren in dieser Hinsicht stützt sich auf das von Hilger[5]) geprüfte Verhalten des Heidelbeersaftes gegenüber kohlensaurem Kalk und Ätzkalk, wobei die rasche oder weniger rasche Aufeinanderfolge von Farbenwandlungen bis dunkelblau ein Unterscheidungsmerkmal liefert.

Andrée[6]) hält Rotwein- und Heidelbeerfarbstoff für identisch, indem er für diese Ansicht geltend macht, dass ihre Reactionen mit-

[1]) Arch. Ph. 319, 486.
[2]) Arch. Hyg. 1883.
[3]) Arch. Hyg. 1887, 419.
[4]) Chem. Ztg. 1886, 968.
[5]) Arch. Pharm. (3) 9. 481.
[6]) Arch. Ph. XIII. 90.

einander übereinstimmen, wenn man dafür Sorge trägt, dass sich beide unter genau gleichen Bedingungen (Alkohol, Säure) in Lösung befinden.

H. W. Vogel[7]) kommt dagegen zu einem anderen Ergebnis, indem er dem Andrée'schen Befunde spectroskopische Reactionen gegenüberstellt, während Macagno[8]) die Absorptionsspectra beider völlig gleich findet.

Die hier aufgeführten chemisch-analytischen und optischen Verfahren wurden von Hasterlik[9]) in einer kritischen Studie zusammengefasst und als unzuverlässig bezeichnet.

In Anbetracht der Thatsache, dass der Heidelbeerfarbstoff, wie aus der folgenden Arbeit ersichtlich ist, durch Gärung wie durch das Alter allmälige Zersetzung erfährt, die ein verschiedenes Verhalten bei den oben angeführten Reactionen bedingen, lässt sich ein sicherer Nachweis, zumal in Mischung mit dem ebenfalls sehr veränderlichen Rotweinfarbstoff, nach jenen Verfahren nicht führen.

Auffallend ist ein von Medicus[10]) gefundener sehr hoher Mangangehalt der Asche. Heidelbeerwein I. 8,8%; II. 17,9%; III. 6,8%, Heidelbeerliqueur 20,9% Mn_3O_4.

Omeis bestimmt in der Asche 2% Mn_2O_3, Kayser[11]) findet 0,034% MnO.

Weitere Mitteilungen liefert uns Th. Omeis[12]) über die chemischen Veränderungen der Heidelbeerfrucht bei ihrer Entwickelung, sowie über die Erzeugnisse der Gärung des Heidelbeersaftes unter verschiedenen Bedingungen. Omeis untersuchte die Beeren in fünf verschiedenen Reifestadien von der ausgewachsenen grünen Beere bis zur totalen Färbung. Er fand, dass bis zur vollen roten Färbung der Beeren eine allgemeine Zunahme der einzelnen aufgeführten Bestandteile stattgefunden zu haben schien, während mit der dunklen Färbung ein progressives Sinken der Trockensubstanz, Acidität und der Asche eintrat, der Zucker aber in steter fortschreitender Zunahme war. Bezüglich des Zuckers erwähnt er, dass derselbe in den ersten Entwickelungsstadien der Beeren nicht nur als Fruchtzucker, sondern auch als Rohrzucker vorhanden war.

Die Gärungsversuche, welche Omeis mit frisch gepresstem Safte vornimmt, bezwecken einen Vergleich der bei der Gärung mit und ohne Zucker- (10%, 25%) und Hefenzusatz und bei verschiedenen Temperaturen (15°, 25°, 35°) sich ergebenden Erzeugnisse, die für die Beurteilung eines Weines in Betracht kommen.

Den bis jetzt wichtigsten Aufschluss über den Farbstoff der Heidelbeeren gibt uns eine Ende vorigen Jahres erschienene Arbeit aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte in Berlin von Heise.

Heise gewinnt den Farbstoff aus der Bleifällung durch Behandeln mit salzsäurehaltigem Äther und Ausziehen des zersetzten Fällungsproductes mit Methylalkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird der Farbstoff durch Äther gefällt. Nach der Löslichkeit nimmt Heise darin zwei Farbstoffe an:

A in saurem Wasser unlöslich

B „ „ „ löslich und

bei weitem vorherrschend. Die Elementaranalyse ergab mit Hilfe der Bleiverbindung für B die Molecularformel $C_{10}H_{12}O_6$.

Bei der Cadmiumverbindung findet Heise die doppelte Moleculargrösse. Dem Farbstoff A gibt er die Formel $C_{14}H_{14}O_7$.

Die Zersetzung des Farbstoffs B beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abscheidung des Farbstoffes A und Bildung von Zucker bestimmt Heise zu der Annahme, dass der Farbstoff B ein Glykosid sei, was er durch folgende Gleichung zu veranschaulichen sucht: $C_{20}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_7$.

A. Der Saft der Heidelbeere.

Der Zweck der in Folgendem mitgeteilten Versuche war es, die Bestandteile des Heidelbeersaftes aus reifen Früchten, sowie des aus diesem Safte

[7]) Arch. Ph. 1888, 743.
[8]) Oenol Jhr. B. 1881, 130.
[9]) Mitt. aus d. pharm. Inst. Erlangen. 1889 II.
[10]) Jahr. B. Ph. 1885, 467.
[11]) Arch. Ph. 1883.
[12]) Mitt. aus d. pharm. Instit. Erlangen. Hilger 1889 II.

hergestellten Erzeugnisses der alkoholischen Gärung festzustellen und den Farbstoff näher zu charakterisiren.

Der Farbstoff.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Farbstoffes diente ein von der Heidelbeerwein-Kellerei von Dr. Pfannenstiel & Maderholz in Regenstauf in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellter Saft frischer Pressung.

I. Nach vorhergegangenen kurzen Orientirungsversuchen über das Verhalten des Farbstoffs gegen verschiedene Reagentien wurde zunächst eine Abscheidung mit Alkohol vorgenommen. Hierzu war der Saft vorher auf dem Wasserbade bis fast zur Syrupconsistenz eingedampft und in etwa die fünffache Raummenge Weingeist unter stetem Umrühren eingegossen worden. Dieses Fällungsverfahren erwies sich jedoch als wenig erfolgreich, da es nicht vermieden werden konnte, dass ein Teil des Farbstoffs noch in Lösung blieb. Die erhaltene Fällung stellte eine rote klebrige Masse von extractähnlicher Beschaffenheit dar, welche auf Thonteller gestrichen nur schwer zum Trocknen gebracht werden konnte.

II. Ein anderes Verfahren gründete sich auf die Eigenschaft tierischer Haut, Pflanzenfarbstoffe auf sich niederzuschlagen. Da sich die Gegenwart freier Säure für die Abscheidung als hinderlich erwies, wurde mit Natronlauge nahezu neutralisirt, dem so vorbereiteten Saft, der durch ausgeschiedene fein verteilte, blaue Farbstoffflocken eine violette Farbe zeigte, auf je fünf Liter ca. 150 gr. reines Hautpulver zugesetzt und mit diesem unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen. Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen hauptsächlich darin, dass das Abfiltriren, Absaugen und Auswaschen des an dem Hautpulver haftenden Farbstoffes, welches in einer grossen Nutsche vorgenommen wurde, schnell und ohne Verluste von statten geht. Nur muss darauf geachtet werden, den erhaltenen Kuchen öfters durch Aufschütteln mit Wasser zu lockern, um schnell ein völlig farbloses, neutrales Waschwasser zu erhalten. Die Trennung des Farbstoffes von dem Hautpulver wurde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt, wobei ersterer mit schön roter Farbe in Lösung geht. Nach dem Auspressen und mehrmals wiederholtem Ausziehen wurden die vereinigten Lösungen filtrirt und in einem hohen Glascylinder mit soviel Sodalösung versetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach saure Reaction zeigte. Der mit schön blauer Farbe abgeschiedene Farbstoff wurde nach mehrmaligem Dekantiren auf einem Filter gesammelt und durch Auswaschen mit Wasser gereinigt.

Das auf diese Weise gewonnene Erzeugnis stellt feucht eine schön indigoblaue Paste, auf Thon getrocknet eine blauschwarze, rötlich schillernde amorphe Masse dar, die ein fast schwarzes Pulver liefert.

III. Bei einem dritten Versuche zur Gewinnung des Farbstoffs wurde von der Bleifällung ausgegangen und ein der von Heise angegebenen Methode ähnliches Verfahren angewandt. Der durch Zusatz von essigsaurem Blei aus dem Saft erhaltene blauviolette Niederschlag wurde nach mehrmaligem Decantiren und Auswaschen mit Wasser angerührt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Schwefelblei-Niederschlag wurde getrocknet und verschiedene Versuche angestellt, den in demselben enthaltenen Farbstoff zu entfernen. Die hiebei angewandten Mittel wie Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. nahmen jedoch nicht die Spur des Farbstoffes auf; nur saure Flüssigkeiten bringen denselben in Lösung.

Dem Rückstande konnte durch Behandlung mit einer Mischung von Äther und Essigäther jedoch eine geringe Menge Gerbstoff und durch schwach salzsäurehaltigen Alkohol der Farbstoff entzogen werden. Die vereinigten, dunkelrotgefärbten alkoholischen Farbstoffauszüge wurden nun bei sehr gelinder Wärme auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedampft und mit soviel Äther versetzt, dass die über den ausgeschiedenen roten Farbstoffflocken stehende Flüssigkeit nur noch schwach rosa Farbe zeigte. Der Farbstoff wurde auf einem geräumigen

Filter gesammelt, mit Äther gut ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Beim Zerreiben zeigte dieser Farbstoff eine dunkel carmoisinrote Farbe, und auf dem Platinblech geglüht, hinterlies derselbe einen geringen anorganischen Rückstand. Er wurde daher nochmals in wenig salzsäurehaltigem Alkohol gelöst, filtrirt und wie oben nach Abscheidung mit Äther weiterbehandelt.

Die Verbrennungsprobe ergab nur noch minimalen Rückstand.

Reactionen des nach II gewonnenen Farbstoffs.

Als Lösungsmittel für den Farbstoff erwiesen sich die Mineral- und organischen Säuren; jedoch ging die vollständige Lösung bei dem trockenen Farbstoff nur langsam von statten, während Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol etc. denselben nicht aufnahmen.

Mit einigen Metallsalzen gibt die schwach saure Farbstofflösung folgende Reactionen:

Eisenchlorid: dunkelrotbraune Färbung,

Kupfersulfat: violette Färbung,

Chlorzink: „ „ und durch Alkoholzusatz ebensolche Fällung,

Bleiacetat: indigoblaue Fällung,

Bleisubacetat: ähnlich.

Fehling'sche Lösung wird in der Siedehitze von dem Farbstoff reducirt, und zwar ergab nach dem Allihn'schen Verfahren:

0,1647 gr Substanz = 0,2260 Kupfer.

Lässt man conc. Schwefelsäure auf den Farbstoff einwirken, so geht derselbe ebenfalls mit roter Farbe in Lösung, welche jedoch bald einen schmutzig carmoisinroten Ton annimmt. Es findet hierbei eine Zersetzung des Farbstoffs statt, die besonders durch Erwärmen der Lösung gefördert wird. Bei genügender Dauer der Einwirkung kann auf diese Weise sämtlicher Farbstoff als Zersetzungsproduct durch Eingiessen der Lösung in Wasser in carmoisinroten Flocken gefällt werden. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Product zeigte sich nach dem Auswaschen der Schwefelsäure bei der Veraschung vollkommen frei von anorganischen Bestandteilen. Eine mit demselben vorgenommene Elementaranalyse ergab Übereinstimmung mit dem von Heise auf andere Weise gewonnenen, mit A bezeichneten Farbstoff.

Angewandte Substanz 0,1648 gr.

Gefunden:	$CO_2 = 0{,}3426$ =	56,69% C
	$H_2O = 0{,}0684$ =	4,61% H
Differenz für O =		38,70% O
Heise findet		57,19% C
		4,78% H
		38,03% O

Das Atomverhältnis ist 2:2:1, entsprechend der von Heise aufgestellten Molecularformel:

$O_{14}H_{14}O_7$.

Eine weitere Eigentümlichkeit des nach II gewonnenen Farbstoffs ist seine leichte Oxydirbarkeit. Mit Kaliumpermanganat oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht die rote Farbe der Lösung in gelb über.

Weit energischer wirkt Salpetersäure auf den Farbstoff ein. Unter äusserst lebhafter Reaction und Entweichen nitroser Gase scheidet sich ein gelber Körper aus, der, z. T. löslich, die überstehende Flüssigkeit ebenfalls gelb färbt. Als Oxydationsproducte erwiesen sich Pikrinsäure und Oxalsäure, wovon erstere durch Erhitzen mit Cyankaliumlösung nachgewiesen wurde. Die Oxalsäure wurde durch die Calciumchloridreaction erkannt.

Die leichte Zersetzbarkeit des Farbstoffs zeigt sich schon bei längerem Stehen seiner sauren Lösung an der Luft, wobei dasselbe Ausscheidungsproduct entsteht, wie bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure. Beim Kochen einer sauren Lösung findet diese Ausscheidung unter lebhafter Kohlensäureentwickelung statt. Es wurde diese Erscheinung, die vielleicht auf ein Vorhandensein von Carbonyl-Gruppen im Farbstoffmolecül schliessen lässt, zu einer quantitativen Bestimmung des entwickelten Gases benutzt. In einem kleinen Kolben mit Rückflusskühler wurde eine gewogene Menge Farbstoff mit verdünnter Schwefelsäure (25%) während drei Stunden gekocht, und die entwickelte Kohlen-

säure in einen 50 cc titrirten Barytwassers enthaltenden Kolben geleitet, der durch Verbindung mit einem Kaliapparat von der äusseren Luft abgeschlossen war. Nachdem die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hatte, wurde durch den ganzen Apparat ca. 10 Minuten lang ein kohlensäurefreier Luftstrom gesogen und der Kolben mit Barytwasser zum Absetzen des kohlensauren Baryts gut verschlossen beiseite gestellt. Von der überstehenden klaren Lösung wurden 20 cc mit der Pipette entnommen und der Barytgehalt durch Titration mit Normalsalzsäure bestimmt. Die Menge der bei der Zersetzung des Farbstoffs entwickelten Kohlensäure ergab 4,9%, wie aus folgendem ersichtlich.

I. Vor Einleiten der CO_2:

20 cc $Ba(OH)_2$ = 55,6 cc N. HCl.

Nach Einleiten der CO:

20 cc $Ba(OH)_2$ = 54,9 cc N. HCl.

20 cc $Ba(OH)_2$ = 0,7 cc HCl

50 cc „ = 1,75 cc N. HCl

Angew. Substanz = 0,7731 gr.

xCO_2	100 Substz.
0,07731	1,75 cc HCl
2000	171 $Ba(OH)_2$
171	44 CO_2

x = 4,98% CO_2

II. Angewandte Substanz 0,6846 gr.

20 cc Ba(OH) vor Einleiten der CO_2 55,3 cc N. HCl.

20 cc $Ba(OH)_2$ nach Einleiten der CO_2. 54,7 cc N. NCl.

20 cc $Ba(OH_2)$ = 0,6 cc N. NCl.

50 cc $Ba(OH)_2$ = 1,5 cc N HCl.

xCO_2	100 Substz
0,6846	1,5 cc HCl
2000	171 $Ba(OH)_2$
171	44 CO_2.

x = 4,82% CO_2.

Als Mittel aus beiden Analysen ergibt sich 4,9% CO_2.

Das noch schwach rot gefärbte Filtrat von der beim Kochen erhaltenen Abscheidung zeigte nach Entfärbung mit Tierkohle und nach Neutralisation mit kohlensaurem Natron Reduction bei Einwirkung auf Fehling'sche Lösung. Es gelang indessen nicht, eine bestimmte Zuckerart mit Hilfe ihres Osazons nachzuweisen.

Verhalten des Farbstoffs gegen Alkalien.

Aus den sauren Lösungen kann der Farbstoff durch Ätz- und kohlensaure Alkalien mit blauer Farbe gefällt werden; ein Überschuss des Fällungsmittels ruft Lösung hervor, bei Ätzkali mit anfangs grüner, bei kohlensaurem Alkali und Ammoniak mit anfangs blauer Farbe, die bei beiden alsbald in braun bis rotbraun übergeht. Durch Säuren lassen sich aus diesen Lösungen rotbraune Flocken abscheiden. In diesem Verhalten gegen kohlensaures Alkali zeigt sich der saure Charakter des Farbstoffs.

Ein Teil des Farbstoffs wurde ferner im Silbertiegel mit Ätzkali und wenig Wasser bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen, und diese Operation ca. 1 Stunde lang unter fortwährendem Umrühren fortgesetzt. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Neutralisation mit Schwefelsäure konnte durch Ausschütteln mit Äther eine braune Substanz gewonnen werden, deren wässerige Lösung Eisenchlorid grün färbte und bei vorsichtigem Zusatz einer sehr verdünnten Sodalösung violette Farbe annahm. Aus dieser Reaction konnte auf die Bildung von Brenzkatechin geschlossen werden.

Ein weiteres Verfahren zur Charakterisirung des Farbstoffs bestand in einem Acetylirungsversuch. Der Farbstoff wurde mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid unter Zusatz von wenig entwässertem Natriumacetat in einem Kolben mit Rückflusskühler ca. 5 Stunden lang gekocht, wobei ein geringer Teil ungelöst blieb. Beim Eingiessen der Lösung in viel Wasser schieden sich graubraune Flocken aus, die wiederholt mit Wasser digerirt, und dann auf dem Filter solange ausgewaschen wurden, bis das ablaufende Wasser vollständig neutral reagirte. Der so erhaltene Körper war in kaltem Alkohol etwas schwer löslich. Die Versuche, ihn durch Auflösen und Wiederausfällen möglichst rein und

farblos zu gewinnen, waren wenig erfolgreich, da er immer noch, auch nach der Behandlung mit Tierkohle, eine schwach bräunlich-gelbe Farbe zeigte. Dass dieser Körper eine Acetylverbindung war, wurde daran erkannt, dass beim Kochen mit Natronlauge nach Zusatz von Phosphorsäure im Destillate Essigsäure nachgewiesen wurde. Aus dem Ergebnis der Acetylverbindung können wir auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen im Farbstoff schliessen.

Es wurde noch ein weiterer Acetylirungsversuch im geschlossenen Rohr bei 150° gemacht. Hierbei fand eine vollständige Zersetzung statt, indem sich eine schwarze, kohlige Masse abgeschieden hatte.

Die Elementaranalyse des Farbstoffs ergab folgende Werte:

I. 0,1094 gr Substanz gaben 0,2129 gr CO_2 und 0,0548 gr H_2O;

II. 0,1662 gr Substanz gaben 0,3266 gr CO_2 0,0781 gr H_2O.

Dies entspricht:

	I	II
C	53,07%	53,59%
H	5,56%	5,22%
O	41,37%	41,19%

Im Mittel:	Atomverhältnis
C 53,33%	4,44 = 1,72 = 5,1
H 5,39%	5,39 = 2,0 = 6
O 41,28%	2,58 = 1 = 3

Diese Werte stimmen mit der von Heise aufgestellten Molekularformel $C_{10}H_{12}O_6$ annähernd überein.

Ein nach demselben Verfahren dargestellter Farbstoff, der jedoch vor der Ausfällung mit kohlensaurem Natron einige Wochen in verdünnter Salzsäure gelöst war, zeigte, infolge der z. T. eingetretenen Zersetzung, ein abweichendes Ergebnis:

0,2012 gr Substanz gaben 0,4065 gr CO_2 und 0,0963 gr H_2O.

Dies entspricht:

55,11% C; 5,32% H; 39,57 O.

Um die im Heidelbeersaft und Wein enthaltene Menge Farbstoff zu bestimmen und durch einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse auf die Grösse der schon durch die Gärung eingetretenen Zersetzung des Farbstoffes schliessen zu können, wurde nach dem Neubauer-Löwenthal'schen Verfahren eine quantitative Bestimmung vorgenommen.

Dieses Verfahren besteht darin, in einer gemessenen Menge entgeisteten Weines mit Hilfe einer titrirten Chamäleonlösung vorerst die Summe aller darin enthaltenen oxydablen Substanzen zu bestimmen und dann in einer gleichen, durch Schütteln mit Tierkohle des Gerb- und Farbstoffs beraubten Menge den Verbrauch an Chamäleonlösung festzustellen. Die Verschiedenheit der beiden Titrirungen gibt den Chamäleonverbrauch für die im Wein enthaltene Menge Gerb- und Farbstoff. Durch den Vergleich der Permanganatlösung mit einer 1/10 Normal-Oxalsäurelösung wird zum Schluss auf Tannin berechnet. Um den Farbenumschlag bei der Titration besser unterscheiden zu können, wird noch eine titrirte Indigocarmin-Lösung zu Hilfe genommen, wobei die aus dem Hellgelb plötzlich in Goldgelb übergehende Farbe das Ende der Reaction anzeigt.

Die ausgeführten Bestimmungen hatten folgende Ergebnisse:

Saft:

Saft 10 cc
Indigocarmin 20 cc
Wasser 1000 cc
verd. H_2SO_4 10 cc
} 46,8 cc Kaliumpermang. Lösung.

Entfärbter Saft 10,0 cc
Indigocarmin 20 cc
Wasser 1000 cc
verd. H_2SO_4 10 cc
} 16,05 Kal. permang.

20 cc Indigocarminlösung = 14,8 cc Chamäleonlösung.

46,8 cc	16,05 cc
14,8 „	14,8 „
32,0 cc	1,25 cc

10 cc Saft brauchen 32,0 cc Chamäleonlösg.
10 „ entf. „ „ 1,25 „ „
30,75 cc

100 cc Saft brauchen zur Oxydation des

Gerb- und Farbstoffes 307,5 cc Chamäleonlösung.

Wein.

Wein 10 cc Indigocarmin 20 cc Wasser 1000 cc verd. H_2SO_4 10 cc	29,5 cc Chamäl. Lösung	29,5 cc 14,8 „ 14,7 cc
Entfärbter Wein 10 cc Indigocarmin 20 cc Wasser 1000 cc verd. H_2SO_4 10 cc	16,6 Chamäl. Lösung	16,6 cc 14,8 „ 1,8 cc

10 cc Wein brauchen 14,7 cc Chamäleonlösg.
10 „ entf. „ „ 1,8 „ „
12,9 cc

100 cc Wein brauchen zur Oxydation des darin enthaltenen Farb- und Gerbstoffs 129 cc Chamäleonlösung.

25,1 cc Chamäleonlösung entsprechen 10 cc 1/10 Normal-Oxalsäure-Lösung. 10 cc 1/10 Normal-Oxalsäure-Lösung = 0,04157 g Tannin.

Saft: 25,1 cc (Chamäl.) : 0,04157 (Tannin) = 307,5 : x
x = 0,4968 Gerb- und Farbstoff

Wein: 25,1 : 0,41570 = 129 : x
x = 0,2136 g Gerb- und Farbstoff.

Aus den erhaltenen, wenn auch nur einen relativen Wert beanspruchenden Zahlen ersehen wir, dass der Wein nur noch fast die Hälfte des im frischen Saft enthaltenen Farbstoffes enthält. Diese auffallende Verschiedenheit berechtigt uns zu der Annahme, dass der Farbstoff schon durch die Gärung des Saftes eine Zersetzung erfährt.

Verhalten des Farbstoffes gegen Halogene.

Leitet man in die saure Farbstofflösung Chlor oder Brom ein oder fügt man eine Lösung von unterchlorig- oder unterbromigsaurem Natron hinzu, so geht die rote Farbe unter Ausscheidung gelber Flocken in Gelb über. Dieses Verhalten des Farbstoffs wurde ebenfalls dazu benutzt, einen grösseren Teil Halogenfarbstoffs aus dem Safte zu gewinnen.

Aus einer Chlorbombe wurde so lange Chlor in eine grössere Menge Saft eingeleitet, bis die rote Farbe desselben allmälig in reines Gelb übergegangen war und sich eine reichliche gelbe Ausscheidung zeigte. Nach dem Absetzen derselben wurde die überstehende Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, mehrmals decantirt. Der Säurezusatz erwies sich als notwendig, um das schwere Absetzen der Flocken zu beschleunigen. Zum Schluss wurde noch zweimal mit destillirtem Wasser decantirt, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Behufs weiterer Reinigung wurde die erhaltene bräunlichgelbe Substanz in absolutem Alkohol gelöst, wobei ein ziemlich beträchtlicher Rückstand blieb. Aus der filtrirten braunen alkoholischen Lösung konnte der Chlorkörper durch genügenden Ätherzusatz in gelblichen Flocken gefällt werden. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit Äther gut ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Product bildet eine hellgraue, amorphe, auf dem Platinblech mit sehr geringem Rückstand verbrennende Masse. Die Stickstoffprobe zeigte ein negatives Ergebnis. In Wasser ist der Chlorkörper schwer löslich, leicht in Alkohol, dagegen unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Ätz- und kohlensaure Alkalien lösen den Körper ebenfalls und scheiden ihn auf Säurezusatz wieder ab. Beim Kochen der alkalischen Lösung lässt sich nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure im Filtrat kein Chlor nachweisen. Auf Fehling'sche Lösung wirkt der Halogen-Farbstoff reducirend und zeigt hierin, wie auch in seinem Säurecharakter noch Übereinstimmung mit dem unveränderten Farbstoff. Eine nach Carius ausgeführte quantitative Bestimmung des Halogens ergab aus, 0,1406 g Substanz = 0,1408 AgCl = 24,77 % Cl.

Werden in der für den Farbstoff aufgestellten Formel zwei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt, so ergibt sich ein Procentgehalt von 23,9 Cl.

Mit Bezug auf den Säurecharakter des Chlorkörpers wurde versucht, mit demselben

ein e Esterificirung vorzunehmen. In eine Lösung der Substanz in absolutem Alkohol wurde ein Chlorwasserstoffstrom bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Das Gemisch wurde nun bis zum folgenden Tage stehen gelassen und dann die Salzsäure auf dem Wasserbade zum grössten Teil ausgetrieben. Durch Eingiessen in viel Wasser wurde eine flockige, gelblich grau gefärbte Abscheidung erhalten. Dass eine Umwandlung des Chlorkörpers stattgefunden hatte, wurde schon daran erkannt, dass sich die Ausscheidung nach dem Auswaschen und Trocknen nun zum grössten Teil in Äther löste. Nachdem von der unveränderten Substanz abfiltrirt war, wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei eine bräunlich gelbe Masse zurückblieb. Zur Reinigung wurde die Substanz in alkoholischer Lösung mit Tierkohle kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Kohle jedoch einen Teil des Körpers absorbirte. Ein Krystallisationsversuch aus alkoholischer und ätherischer Lösung lieferte nur wenige, nadelförmige Kryställchen; der übrige Teil zeigte nach dem Verdunsten der Lösung harzähnliche Beschaffenheit. Um den erhaltenen Körper als Ester zu erkennen, wurde derselbe nach dem völligen Trocknen mit Kalilauge verseift und destillirt, wobei im Destillate durch eine deutlich wahrnehmbare Jodoformreaction Alkohol nachgewiesen wurde. Es hatte also Esterbildung stattgefunden, zugleich ein Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl im Chlorkörper.

Nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren wurde mit dem Chlorkörper noch eine Benzoylverbindung dargestellt, die den Schmelzpunkt 95° zeigte.

Der Gerbstoff des Saftes.

Neben dem Farbstoff findet sich im Heidelbeersaft noch freier Gerbstoff in Lösung, der durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Essigäther (3 Vol.) und Äther (1) erhalten werden kann.

Diese Mischung von Essigäther und Äther nimmt noch die freien Säuren des Saftes auf' welche aber in der Weise beseitigt werden konnten, dass nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation der verbleibende Rückstand in Wasser aufgenommen und einige Zeit mit frisch gefälltem Calciumcarbonat unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen wurde. Nach Trennung des überschüssigen Calciumcarbonates durch Filtration wurde die wässerige Lösung mit der Essigäthermischung wiederholt ausgeschüttelt und diese ätherische Lösung verdunstet. 8 Liter Saft wurden in dieser Weise bearbeitet. Der auf diese Weise erhaltene Gerbstoff stellte eine braune, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Masse dar. Seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine charakteristische reingrüne Färbung. Fehling'sche und Silberlösung werden von dem Gerbstoff reducirt.

Um eine Beziehung des Gerbstoffs zu den Glykosiden zu erkennen, wurde ein Teil desselben mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei sich eine braune Ausscheidung, sog. Phlobaphen bildete. Das noch bräunlich gefärbte Filtrat hiervon wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdampft. Im Rückstand blieb eine zum Teil mit Krystallnadeln durchsetzte bräunliche etwas schmierige Masse, welche wie oben, mit Eisenchloridlösung schön grüne Färbung gab und dieselben Reductionserscheinungen zeigte wie oben. Die Zersetzung durch das Kochen mit Schwefelsäure schien keine vollständige zu sein. Durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsen mit Filtrirpapiereinlage wurde ein farbloses, krystallinisches Sublimat erhalten, welches die Reaction der o-Dioxyverbindungen zeigte; die grüne Färbung mit Eisenchlorid geht bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Sodalösung in violett, dann in rot über. Das erhaltene Product wurde als Brenzkatechin angesprochen.

Zum Nachweis von Zucker in der nach der Äther-Ausschüttelung erhaltenen Flüssigkeit wurde dieselbe mit frisch gefälltem Baryumcarbonat neutralisirt, von dem Niederschlag ab-

filtrirt und eingedampft. Der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand gab die für Zucker charakteristischen Reductionserscheinungen mit Fehling'scher und Silberlösung. Mit α-Naphtol und concentrirter Schwefelsäure wurde auf Zusatz von 1—2 Tropfen der conc. Lösung intensiv violette Färbung erhalten. (Zuckerreaction von Molisch.)

Der in dem Heidelbeersaft enthaltene Gerbstoff ist ein Glykosid, welches neben Zucker ein der Gruppe der o-Dioxyverbindungen angehörendes Spaltungsproduct liefert.

Die Säuren des Saftes.

Zur Aufklärung bestehender Zweifel über das Vorkommen von Weinsäure im Heidelbeersafte wurde auch noch die Bestimmung der Pflanzensäuren in die Arbeit aufgenommen.

Zunächst wurde auf die flüchtigen Säuren Rücksicht genommen und zu diesem Zwecke 1 1/2 Liter Saft mittels Wasserdampf bis auf 1/2 Liter abdestillirt. Das Destillat wurde nach Neutralisation mit Soda eingedampft und in dem Rückstand durch die Kakodylreaction Essigsäure nachgewiesen.

Zur Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren wurde eine aus 4 Liter Saft erhaltene Bleifällung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Säurelösung durch Kochen mit Tierkohle von gelöstem Farb- und Gerbstoff befreit. Zur Trennung der einzelnen Säuren wurde das Verhalten ihrer Kalksalze benutzt. Ein Zusatz von Chlorcalciumlösung und Kalkwasser zum farblosen Filtrate rief keinen Niederschlag hervor, wodurch die Abwesenheit von Oxalsäure und Weinsäure nachgewiesen war. Eine alkoholische Kaliumacetlösung gab ebenfalls auch nach längerem Stehen keine Fällung. Zur Abscheidung von Citronensäure wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich eine reichliche Fällung zeigte, die auf dem Filter mit siedend heissem Wasser ausgewaschen wurde. Nach Eindampfen des Filtrates bis auf wenige Cubikcentimeter trat eine Ausscheidung von äpfelsaurem Kalk ein, die durch Alkoholzusatz vervollständigt wurde.

Zur Identificirung wurden die Niederschläge wie folgt weiter behandelt.

Die erste Fällung, die zu einem kleinen Teil aus kohlensaurem Kalk bestand, wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Durch Zersetzung der ausgewaschenen Bleifällung mit Schwefelwasserstoff wurde eine reine Citronensäurelösung erhalten, die auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden als Citronensäure an dem Schmelzpunkt und dem charakteristischen Verhalten ihres Baryumsalzes erkannt. Selbst nach wochenlangem Stehen blieb das Baryumsalz amorph; dagegen zeigte dasselbe ein krystallinisches Gefüge, wenn es sich aus einer schwach mit Essigsäure angesäuerten Lösung abschied; unter dem Mikroskop betrachtet in Gestalt kleiner, teils zu dichten Bündeln vereinigten Nädelchen.

Der als äpfelsaurer Kalk betrachtete Niederschlag wurde zur Gewinnung der freien Säure zunächst wie bei der Citronensäure angegeben behandelt. Eine Probe der erhaltenen Krystalle wurde in ein trockenes Reagensglas gegeben und der untere Teil desselben im Sandbade auf 160—170° erhitzt. Nach kurzer Zeit fand die bekannte Bildung von Malein- und Fumarsäure statt, erstere in Gestalt stechend saurer Dämpfe entweichend, letztere als Krystallablagerung über dem Boden des Reagensglases sich zeigend.

Es ist hiedurch die Abwesenheit der Wein- und Oxalsäure und die Gegenwart von Citronensäure und Äpfelsäure in grösseren Mengen erwiesen.

Die Kohlenhydrate des Saftes.

Die Untersuchung der Kohlenhydrate hatte den Zweck, neben dem Vorhandensein von Glykosen, als Hauptvertreter dieser Gruppe in den süssen Früchten, auch auf andere Kohlenhydrate, namentlich Pentosen, deren Gegenwart durch den bei der Bestimmung von flüchtigen Säuren im Destillate wahrnehmbaren Furfurolgeruch vermutet wurde, Rücksicht zu nehmen.

Zur Gewinnung der Zuckerarten wurde das durch die Bleifällung von den Säuren uud dem Farb- und Gerbstoff befreite Filtrat des Saftes verwendet. Zuvor jedoch wurde in demselben noch eine Fällung mit basischem Bleiacetat vorgenommen, um eventuell vorhandenen im Pflanzenreiche reichlich, auch im Traubensafte zuerst von Hilger nachgewiesenen Inosit zu berücksichtigen, welcher durch Bleiessig gefällt wird. Das jetzt erhaltene Filtrat wurde zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt, die Essigsäure durch kohlensaures Natron abgestumpft und darauf die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Durch Zusatz des doppelten Volumens 96% Alkohols wurde eine Fällung erhalten, die einen grossen Teil anorganischer Salze enthielt. Es wurde deshalb in wenig Wasser gelöst und eine nochmalige Fällung vorgenommen. Eine mehrmalige Wiederholung dieser Operation hatte auch nicht den gewünschten Erfolg der völligen Befreiung von anorganischen Bestandteilen. Die erhaltene gelblich gefärbte Substanz löste sich leicht im Wasser; auf dem Platinblech erhitzt, entwickelte dieselbe unter Aufblähen Caramelgeruch. Die wässerige 1 procentige Lösung reducirte in der Siedehitze Fehling'sche Lösung, ebenso alkalische Wismut- und Silberlösung.

Um in der vorliegenden Substanz das Vorhandensein einer Pentose festzustellen, wurden ca. 3 gr mit 12% Salzsäure (1,06) im Ölbade bei 140°—160° destillirt. Schon am Geruche war im Destillate eine reichliche Furfurolbildung zu erkennen; ein mit Anilinacetatlösung getränkter Papierstreifen gab die charakteristische tiefrote Färbung. Dass in dem vorliegenden Zucker eine Pentose enthalten war, bewies auch der niedere Schmelzpunkt, 165°, des daraus dargestellten Osazons.

Von den für Arabinose und Xylose charakteristischen Reactionen mit Orcin und Phloroglucin ergab nur letzteres eine schwach rötliche Färbung.

Mit Hefe ist der Zucker zum Teil vergärbar, wie durch die mittels der Jodoformreaction nachgewiesenen Alkoholentwicklung festgestellt wurde. Er besteht daher zu einem grossen Teil aus Hexosen. Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (Sp. G. 1,15) ergab die Bildung von Zuckersäure. Schleimsäure konnte nicht erhalten werden. Bei den Reactionen auf einzelne Glieder der Traubenzuckerreihe wurde die Schikanoff'sche Reaction auf Lävulose erhalten. Eine Lösung der Substanz in wenig Wasser wurde mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und etwas Resorcinlösung erwärmt, wobei eine feuerrote Färbung eintrat.

Inosit.

Die, wie oben erwähnt, aus dem Heidelbeersaft erhaltene basische Bleifällung wurde wie folgt weiter behandelt:

Mit Wasser angerührt, wurde die Fällung zunächst mit Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Bleies zersetzt und das erhaltene Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Zu dieser Lösung wurde nun eine Mischung von Alkohol und viel Äther solange zugesetzt, bis eine weisse Ausscheidung stattfand. Nach zweitägigem Stehen bei niedriger Temperatur hatten sich auf dem Boden und an den Wandungen des Glascylinders schöne blumenkohlartige Drusen nadelförmiger Krystalle angesetzt. Durch vorsichtiges Abgiessen der ätherischen Flüssigkeit konnten dieselben auf einem Filter gesammelt werden. Behufs ihrer Identificirung als Inosit wurde nach der von Scherer angegebenen Inosit-Reaction eine Probe in einem kleinen Porzellanschälchen mit 1—2 Tropfen Salpetersäure unter gelindem Erwärmen eingedampft. Nach Zufügen eines Tropfens Chlorcalciumlösung wurde wieder eingedampft, wobei sich die für Inosit charakteristische erst gelbe, dann tiefrote Färbung zeigte.

B. Das Product der Gärung des Saftes.

(Der Heidelbeerwein.)

Alkohole und Ester.

(Die Bouquetstoffe.)

Zur Vervollständigung der chemischen Charakteristik des Heidelbeersaftes wurde die

Bestimmung der bei der Gärung desselben sich bildenden Alkohole und Ester vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden von der oben genannten Firma grössere Mengen des Gärungserzeugnisses in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt.

Zur Gewinnung der im Wein enthaltenen Alkohole und Ester wurde derselbe in Mengen von je 2 Liter aus einem Kolben über freier Flamme destillirt, so lange sich das Destillat noch genügend alkoholreich erwies. Um dasselbe möglichst wasserfrei zu erhalten, wurde es unter Benutzung eines Linnemann'schen Fractionsaufsatzes einer nochmaligen Destillation unterworfen. Der letzte Wasserrest wurde durch wiederholtes Schütteln mit frisch geglühtem kohlensaurem Kali entfernt. Bei der darauffolgenden Fractionirung wurde so zunächst eine Trennung in drei Destillate erzielt. Beim ersten wurde die Temperatur zwischen 30° und 60° gehalten, beim zweiten zwischen 60° und 80°; der Rest ging zwischen 80° und 100° über. Während das erste Destillat stark nach Aldehyd roch, hatten die beiden anderen einen angenehmen, fruchtätherartigen Geruch. Der Nachweis des Aldehyds im ersten Destillate wurde durch eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung geführt, welche mit demselben die charakteristische violettrote Farbe gab. Mit alkalischer Silberlösung versetzt, gab das Destillat beim Erwärmen Silberspiegel.

Bei einem Versuch, durch wiederholte Fractionirung eine weitere Trennung der einzelnen Glieder herbeizuführen, zeigte sich die Menge anderer Alkohole neben Äthyalkohol zu gering. Bestimmte feste Siedepunkte konnten nicht ermittelt werden, und es wurde daher das letzte Destillat, in welchem sich die höheren Alkohole befanden, mit einer Chromsäuremischung, welche 78 gr. Kaliumbichromat und 105 gr. concentrirte Schwefelsäure im Liter enthielt, am Rückflusskühler gekocht und die durch Oxydation aus den Alkoholen gebildeten Säuren mit Wasserdampf abdestillirt.

Aus dem Destillate wurden die Säuren durch Ausschütteln mit Äther gewonnen, wobei ein fester Bestandteil derselben von dem Äther nur schwer gelöst wurde und zum Teil durch Abschöpfen für sich gewonnen werden konnte. Das Säuregemisch stellte nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbbräunliche, stark nach Baldriansäure riechende Flüssigkeit dar. Die Trennung und Feststellung der einzelnen Säuren wurde durch fractionirte Fällung mittels Baryumacetat in alkoholischer Lösung versucht. Die nach dem ersten Zusatz der Baryumacetatlösung in einem Glascylinder erhaltene rein weisse Abscheidung wurde auf einem Filter gesammelt, mit wenig verdünntem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Zur Bestimmung des Baryumgehalts wurde die Substanz im Platintiegel für sich und dann mit concentrirter Schwefelsäure geglüht. Es ergab:

0,0842 gr. Substanz = 0,0420 gr. $BaSO_4$ = 29,33% Ba.

Caprinsaurer Baryt = 28,60% Ba.

Trotz der geringen Differenz mit der für caprinsauren Baryt berechneten Ba-Zahl dürfte auf die Gegenwart von Caprinsäure geschlossen werden können.

Die zweite Fällung verunglückte.

Ein dritter Zusatz von Baryumacetatlösung erforderte ein längeres Stehen im Eisschrank zur krystallinischen Ausscheidung.

0,1014 Substz. gaben 0,0722 $BaSO_4$ = 41,86% Ba

Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2$ Ba = 40,41% Ba

„ „ $(C_4H_7O_2)_2$ Ba = 44,05% Ba.

Die gefundene Zahl nähert sich mehr der Baldriansäure.

Ein weiterer Zusatz der Baryumsalzlösung ergab eine schmutziggelbe Ausscheidung. Durch Concentration und Alkoholzusatz wurde endlich ein krystallinischer Bodensatz erzielt, der sich aber, wie aus dem Baryumgehalt ersichtlich, grösstenteils als aus essigsaurem Baryt bestehend erwies, trotzdem andere höhermoleculare Säuren, am Geruche kenntlich, wie Baldrian- und Buttersäure noch zugegen waren.

Substanz 0,0458 = 0,0405 $BaSO_4$ = 51,99% Ba

Essigsaures Baryt 53,72% Ba.

Die weiteren Fällungsversuche nach diesem Verfahren waren wenig erfolgreich. Es wurden daher die noch vorhandenen Säuren mit einem genügenden Zusatz frisch gefällten Baryumcarbonats zur Trockne eingedampft und mit siedendem Wasser ausgezogen. Die Lösung, welche die Baryumsalze der Fettsäuren enthielt, wurde nun in einer gewogenen Platinschale eingedampft und nach dem Austrocknen im Exsiccator die gewogene Menge wie oben in Baryumsulfat umgewandelt.

1,0236 gr. Substanz ergaben 0,8639 $BaSO_4$ = 49,63% Ba

$(C_2H_3O_2)_2$ Ba = 53,72% Ba		
$(C_3H_5O_2)_2$ Ba = 48,41 „	Mittel	
$(C_4H_7O_2)_2$ Ba = 44,05 „	48,72% Ba.	
$(C_5H_9O_2)_2$ Ba = 40,41 „		

Die gefundene Zahl kommt dem Baryumsalz der Propionsäure am nächsten. Da jedoch auch essigsaurer Baryt schon durch den Zusatz dieses Salzes vorhanden sein muss, abgesehen von der Essigsäure, die sich bei dem Oxydationsvorgang aus Äthylalkohol gebildet hat, so muss auch buttersaurer Baryt zugegen sein, da die aus diesen beiden Säuren als Mittel erhaltene Baryumzahl 48,5 dem gefundenen Werte (49,6) sich nähert.

Eine weitere, esterartige Substanz wurde ferner noch aus der bei Abscheidung des Farbstoffes mit Natriumhypochlorit aus dem Saft erhaltenen gelben Flüssigkeit gewonnen. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt und beim Abdestilliren desselben hinterblieb eine braune schmierige Masse, welche der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen wurde.

Die ersten Teile des Destillats zeigten durchdringend den charakteristischen Heidelbeergeruch und nach länger fortgesetzter Destillation wurden einzelne farblose Oeltropfen sichtbar. Durch Ausschütteln des mit Kochsalz gesättigten Destillats mit Äther und Verdunsten des letzteren, wurde eine geringe Menge eines durchdringend nach Amylester riechenden farblosen chlorhaltigen Öles erhalten, die zu einer näheren Untersuchung indessen leider nicht ausreichte.

Aus den vorliegenden Versuchen ist also erwiesen die Anwesenheit von: Aldehyd, Caprinsäure, Propionsäure, Baldriansäure und Buttersäure, woraus wir neben freiem Aldehyd und Äthylalkohol auf das Vorhandensein der Alkohole oder Ester dieser Säuren in den Bouquetstoffen des Gärungsproductes schliessen dürfen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. HILGER für die Anregung und Unterstützung bei Ausführung der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ferner statte ich der Firma Dr. Pfannenstiel & Maderholz in Regenstauf für das mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Material meinen Dank ab.